Beiträge zur Kenntnis der heterogenen Katalyse.

Über die Diarylbildung bei der katalytischen Halogeneliminierung aus Halogenarylen.

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde einer Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät der Friedrich-Alexanders-Universität zu Erlangen

vorgelegt von

Cäsar Darboven

aus Harburg-Wilhelmsburg 1

Tag der mündlichen Prüfung: 25. November 1930.

Erlangen

Druck der Buch- und Akzidenzdruckerei Höfer & Limmert
1930.

30:957

Referent: Geh. Rat Prof. Dr. M. Busch.

Dekan: Prof. Dr. Ferd. Henrich.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Einleitung.

Die Eliminierung organisch gebundenen Halogens mittels katalytischer Hydrierungsmethoden[1]) ist in vieler Richtung hin untersucht worden und teils zu quantitativer Halogenbestimmung, teils zur Erfassung der Hydrierungsprodukte ausgebaut worden. M. Busch und Walter Schmidt[2]) machten 1927 die interessante Beobachtung, daß bei der katalytischen Eliminierung des Halogens aus Halogenbenzolen mittels Palladium als Katalysator neben Benzol nicht unerhebliche Mengen Diphenyl anfallen.

Es erhebt sich nun die Frage, warum mit demselben Katalysator je nach den Bedingungen der Vorgang einmal in diese, einmal in jene Richtung gelenkt wird. Voraussetzung für die vollständige Beantwortung dieser Frage, wäre die Klärung der weitergehenden Frage nach dem Wesen der Reaktionsgeschwindigkeit überhaupt, einer Frage, die heute noch weit von ihrer völligen Lösung entfernt ist. Fest steht, daß nur bevorzugte Moleküle eine Umsetzung erleiden, bevorzugt dem Gros der Moleküle dadurch, daß ihr Energieinhalt das Gros mindestens um einen gewissen Betrag, die Aktivierungswärme, überragt. Es erübrigt sich, an dieser Stelle über das riesig angewachsene Gebiet der Katalyse zu berichten. Verwiesen sei auf die Vorträge, gehalten auf der Bunsengesellschaft 1929 (Hauptversammlung Berlin 1929) mit dem Hauptthema „Die heterogene Katalyse".

Aufgabe der vorliegenden Arbeit war es, die Bedingungen und die Voraussetzungen für die Diarylbildung zu untersuchen und sie einer theoretischen Erklärung näherzuführen.

---

1) C. Kelber, B. 50, 305 (1917). Rosenmund & Zetschke, B. 51, 578 (1918). M. Busch und Mitarbeiter.

2) M. Busch u. W. Schmidt, B. 62, 2612 (1929).

Theoretischer Teil.

Auf Grund der bisher vorliegenden Versuche über Diarylbildung bei der Halogeneliminierung aus Halogenbenzolen mittels Palladium als Katalysator und Wasserstoff beziehungsweise Hydrazin als Wasserstoff-Quelle konnte man wohl zu der Annahme einer intermediären Bildung von Radikalen neigen, also von Arylen, die sich dann zu Diarylen zusammenlegen[1]). Zur Deutung der verschiedenen Ausbeuten von Diarylen in verschiedenen Lösungsmitteln konnte man hier an einen Einfluß der Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels denken. Diese Deutung stößt jedoch auf gewisse Schwierigkeiten, auf die 1929 schon Busch hinwies, denn offenbar findet die Vereinigung von zwei Arylen an der Katalysator-Oberfläche statt[1]).

Prinzipiell müßte die Annahme von Radikalen in Lösung darauf schließen lassen, daß auch bei der Verwendung von anderen Katalysatoren zur Eliminierung von Halogen aus Halogenbenzolen unter sonst gleichen Bedingungen Diaryle entstehen.

Aus diesem Grunde untersuchte ich zunächst die Wirkung des Platins.

Ich stellte ein 1%iges platiniertes Calzium-Carbonat her, analog dem von M. Busch und W. Schmidt angewandten 1%igen palladinierten Calzium-Carbonat. Die Herstellung des Katalysators bereitete zunächst einige Schwierigkeiten, da sich das zu einer Aufschlemmung von Calzium-Carbonat in heißem Wasser hinzugegebene Platinchlorür nicht als Platinhydroxyd auf dem Carbonat niederschlägt, wie es bei Palladium der Fall ist. Wird das Reaktionsgemisch jedoch dem direkten Sonnenlicht oder dem Licht einer Quarzlampe ausgesetzt, so wird das Platinchlorür hydrolisiert; auf dem Carbonat schlägt sich Platinhydroxyd nieder, das mit Hydrazin leicht zu Platin reduziert werden kann.

Versuch 1—10

Die mit Platin angesetzten Reduktionsversuche hatten jedoch nicht den gewünschten Erfolg. Es zeigte sich, daß Platin als Katalysator (sowohl als Nieder-

1) M. Busch u. W. Schmidt, B. 62, 2612 (1929).

schlag auf Carbonat als auch als Platin-Asbest) Halogen aus Halogen-Benzolen unter den üblichen Bedingungen nur in sehr geringem Maße abzuspalten vermag, wie es schon in ähnlicher Weise von M. Busch und Staritz[2]) festgestellt wurde. Bei einem Versuch mit Brombenzol ergab eine Brombestimmung, daß von 50,96% Brom nur 0,7 bis 0,8% Brom abgespalten worden waren. Die Möglichkeit einer Diarylbildung ist also hier von vorneherein sehr gering, Diphenyl konnte nicht nachgewiesen werden. Versuch 4 u. 5

Bei Anwendung von Osmium als Katalysator fand ich die Verhältnisse noch ungünstiger, es findet bei Verwendung von molekularem Wasserstoff keine Halogenabspaltung statt. Dasselbe Resultat zeigte sich bei Verwendung von Hydrazin, welches allerdings mit Osmium als Zersetzungs-Katalysator eine sehr ungüstige Wasserstoff-Quelle ist[3]). Versuch 11 u. 12

Anders liegen die Verhältnisse beim Nickel. Der von C. Kelber[4]) beschriebene Nickel-Katalysator soll ein ausgezeichneter Kontakt zur Eliminierung von organisch gebundenem Halogen sein. Es lag also also nahe, hier nach Diarylen zu suchen, deren Entstehung Kelber noch unbekannt war. Bei der Nacharbeitung der Kelberschen Versuche zeigte sich jedoch, daß der aus reinstem basischen Nickel-Carbonat dargestellte Katalysator völlig inaktiv war. Bei den mit Halogen-Benzolen angestellten Versuchen konnte ich keine Halogenabspaltung beziehungsweise nicht die geringste Wasserstoffaufnahme feststellen. Erst durch die Einführung von Hydrazin als Wasserstoff-Quelle konnte eine zum Teil äußerst glatte Eliminierung von Halogen bewirkt werden. Beispielsweise wurde in einem Reaktionsgemisch (Brombenzol, alkoholisches Kali, Nickel-Katalysator), das sich molekularem Wasserstoff gegenüber passiv verhalten hatte, durch Versuch 14 u. 18; Versuch 15 u. 17

2) M. Busch u. Staritz, Z. f. angew. Ch. 31, 232, (1918).

3) Anm. Die Zersetzung des Hydrazins an der Osmium-Oberfläche verläuft — wie ich fand — fast quantitativ nach der Gleichung: $3(N_2H_4 \cdot H_2O) = 4(NH_3) + N_2$. Versuch 13

4) C. Kelber, B. 50, 305 (1917).

Versuch 14 Zugabe von Hydrazin das Halogen bei Zimmertemperatur innerhalb 12 Stunden quantitativ abgespalten. Die Reaktionsgeschwindigkeit der Ent-
Versuch 15 halogenisierung wie der Zerfall des Hydrazins wurde durch Arbeiten in siedendem Alkohol bedeutend erhöht, sodaß mir dieses die beste Bedingung für die Eliminierung von Halogen mittels Nickel als Katalysator zu sein scheint. Im Verfolg des Verhaltens des Chlor-, Brom- und Jod-Benzols konnte ich die Kelberschen Befunde[5]) über die Leichtigkeit
Versuch der Halogenabspaltung bestätigen: Auch bei Anwen-
15, 19, 20 dung von Hydrazin als Wasserstoff-Quelle steigt
und 21 die Leichtigkeit der Halogen-Eliminierung vom Chlor- über das Brom- zum Jod-Derivat. Was den Katalysator betrifft, so war es mir, trotz peinlichster Innehaltung der Bedingungen, offenbar nicht gelungen, denselben Katalysator herzustellen, wie ihn C. Kelber angewandt hatte. Ich erhielt immer einen Katalysator, der mit molekularem Wasserstoff kein Halogen abzuspalten vermochte, der erst durch Hydrazin beziehungsweise durch dessen Zerfallsprodukte aktiviert wurde. Neuere Untersuchungen über Nickel-Katalysatoren von O. Schmidt-Ludwigshafen[6]) haben gezeigt, daß ganz reines Nickel katalytisch unwirksam ist. Wahrscheinlich liegt hier ein ähnlicher Fall vor, erst durch Hydrazin beziehungsweise dessen Zerfallsprodukte scheint das Nickel aktiviert zu werden.

Bei der Untersuchung der so mit Nickel erhaltenen Hydrierungsprodukte zeigte sich nun, daß bei den Halogen-Benzolen in keinem Fall Diarylbildung nachzuweisen war. Selbst unter den beim Palladium günstigsten Bedingungen, wo 70—80% Diaryl entstehen, fiel nur Benzol an, trotzdem wesentliche Unterschiede in der Enthalogenisierungsgeschwin-
Versuch digkeit nicht beobachtet wurden. Bei den Halogen-
22—27 Nitro-Benzolen erhielt ich Dihalogen-Azobenzol, Halogen-Anilin und Anilin, je nach dem Grade der Reduktion, zunächst wird die Nitrogruppe reduziert,

5) C. Kelber, B. 50, 305 (1917).
6) O. Schmidt, Z. f. Elektroch. 36, 491 (1930).

dann wird das Halogen eliminiert. Die eventuell zu erwartende Diamino-Diphenyl-Bildung (wie beim Palladium)[7]) trat hier nicht ein.

Die Versuche mit Nickel zeigen also, daß die Diarylbildung offenbar auf einer besonderen Wirkung des Palladiums beruht. Vergleicht man die beiden Katalysatoren, so liegen an sich ähnliche Verhältnisse vor: Beide Katalysatoren aktivieren Halogenbenzol in einer für die Halogen-Abspaltung günstigen Weise, beide lagern in ihr Gitter Wasserstoff ein, wenn auch die Art der Wasserstoffeinlagerung verschieden ist, wie Rupp[8]) annimmt. Bei beiden Katalysatoren haben wir Benzolbildung aus Halogenbenzolen, mit dem Unterschied, daß bei bestimmten Versuchsanordnungen[7]) Diphenyl auftritt, im Gegensatz zum Nickel, wobei es offenbar von geringem Einfluß zu sein scheint, auf welchem Material als Trägersubstanz das Palladium niedergeschlagen wird (z. B. Calcium-Carbonat oder Asbest). Versuch 34 u. 40, 37 u. 41, 32 u. 42

Wenn man dem Enthalogenisierungs-Vorgang die Ansichten Polanyi's über den Mechanismus der heterogenen Katalyse zu Grunde legt, so ist ohne weiteres nicht einzusehen, warum beim Nickel keine Diarylbildung auftritt. „Die Wirksamkeit des Kontaktes soll in seiner dissoziierenden Kraft erblickt werden, die er vermöge der energetisch bevorzugten Adsorption freier Atome ausübt. Die dissoziierende Kraft soll es sein, die die Aktivierung der reagierenden Moleküle ganz oder zum Teil bewirkt und damit die Häufigkeit des reaktionsfähigen Zustandes erhöht“[9]). In beiden Fällen müssen wir folgenden Aktivierungsvorgang am Katalysator (mit K bezeichnet) annehmen:

$$C_6H_5\text{-Hal.} + H_2 + nK \rightleftharpoons C_6H_5\text{-K} + \text{Hal.-K} + \text{H-K} + \text{H-K}.$$

Das bedeutet, das am Katalysator befindliche Halogen-Benzol wird dissoziiert durch irgendwelche

7) M. Busch u. W. Schmidt, B. 62, 2612 (1929).

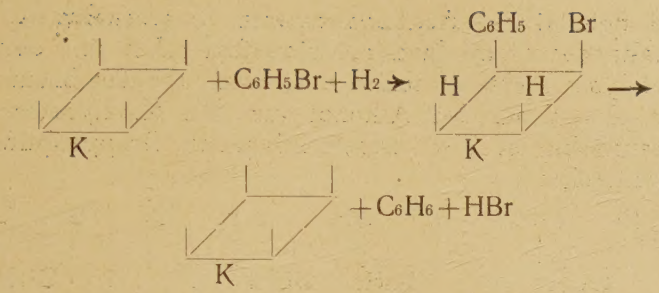
8) Rupp, Z. f. Elektroch. 35, 589 (1929) (Diskussionsbemerkung beim Vortrag Rupp).

9) Polanyi, Z. f. Elektroch. 35, 561 (1929).

besonderen Kräfte des Katalysators, über die jedoch hier Näheres nicht gesagt werden soll. Es bildet sich eine „Oberflächenverbindung“[9]). Es ist nun nicht einzusehen, warum ein Teil der Phenylreste nur beim Palladium miteinander reagieren (Diphenylbildung), und nicht ausschließlich mit dem vom Katalysator adsorbierten Wasserstoff (Benzolbildung) ,wie es beim Nickel der Fall ist, wo noch dazu Wasserstoff in viel größerem Maße vom Palladium als vom Nickel adsorbiert wird. Will man diese Erscheinung nicht einfach mit dem Wort „spezifische Wirksamkeit“ abtun, so muß man nach einem anderen Faktor suchen, der beim Palladium mitwirken kann. Und dieser Faktor ist der Alkohol, der als Lösungsmittel verwendet wird. M. Busch und W. Schmidt[10]) erhielten Diaryle beim Reduzieren in siedendem Alkohol. Die hervorragende Affinität vom Alkohol zum Palladium ist bekannt. Während Alkohol durch Nickel erst bei Temperaturen von 150° an dehydriert wird, wirkt das Palladium schon in der Kälte, wenn auch langsam, auf Alkohol dehydrierend ein, es belädt sich selbst dabei mit Wasserstoff[11]). Schließt man nun die Wirkung des Alkohols bei der Enthalogenisierung von Halogenbenzol mittels Palladium als Katalysator aus, so bildet sich tatsächlich kein Diphenyl. Rosenmund und Zetschke[12]) hydrierten Halogenbenzol in Wasser mittels Palladium als Katalysator und Wasserstoff; das Halogen wird leicht eliminiert, es bildet sich nur Benzol (diesen Befund konnte ich bestätigen). Bei Variation der Wasser-
Versuch 28 stoff-Quelle, — ich verwendete Hydrazin — wurde ebenfalls die Hydrierung in Richtung Benzol und nicht in Richtung Diphenyl gelenkt.

In Anlehnung an die Polanyi'schen Modellvorstellungen[13]) ergibt sich folgendes Schema für die Hydrierung:

9) Polanyi, Z. f. Elektroch. 35, 561 (1929).
10) M. Busch u. W. Schmidt, B. 62, 2612 (1929).
11) Wieland, B. 45, 488 (1912).
12) Rosenmund u. Zetschke, B. 51, 578 (1918).
13) Polanyi, Z. f. Elektroch. 35, 561 (1929).



Wie ist es nun bei der katalytischen Halogeneliminierung mittels Palladium in alkoholischem Medium? Zieht man zunächst die Versuche von M. Busch und Stöve[14]) zur Betrachtung heran, — (Busch und Stöve hydrierten in alkoholischem Medium mittels Palladium und Wasserstoff bei Zimmertemperatur) —, so ist hier nichts Ungewöhnliches zu bemerken: Die Halogen-Eliminierung verläuft quantitativ, es bildet sich Benzol. Ich wiederholte die Versuche unter besonderer Beobachtung der Hydrierungsprodukte in Methyl- sowie in Äthyl-Alkohol. Ich konnte jedoch in keinem Fall Diphenyl feststellen. Dies ist nicht verwunderlich, da hier die gleichen Reaktionskomponenten vorliegen: C_6H_5—K, Br—K und H—K. Der Alkohol spielt nur eine ganz untergeordnete Rolle: in der Kälte ist die Wechselwirkung Alkohol—Palladium äußerst gering[15]). Anders in der Wärme — hier ist die Wechselwirkung sehr bedeutend. Ein Hydrierungsversuch von Brombenzol in siedendem Methyl-Alkohol ohne Zugabe von elementarem Wasserstoff oder Hydrazin mit Palladium als Katalysator zeigte, wie sehr hier der Alkohol mitwirkt: Das Halogen wird in kurzer Zeit quantitativ abgespalten, es bildet sich Benzol und im Mittel 16% Diphenyl der theoretisch möglichen Menge. Da keine weitere Wasserstoff-Quelle vorhanden ist, ist der Alkohol der alleinige Wasserstoff-Lieferant, er selbst wird zum Formaldehyd dehydriert. Bringen wir diesen Versuch in

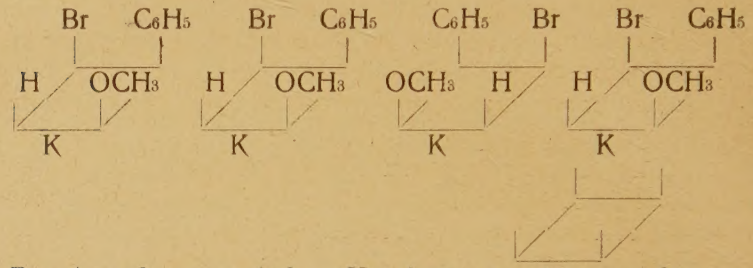
Versuch 29 u. 30

Versuch 31

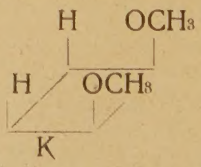
14) M. Busch u. Stöve, B. 49, 1063 (1916).

15) Wieland, B. 45, 488 (1912).

das Polanyi'sche Reaktionsschema, so erscheint der Reaktionsverlauf durchaus plausibel. Hier übt der Katalysator eine dissoziierende Kraft auf das Brombenzol und auf den Alkohol aus. Die Katalysator-Oberfläche ist also durch folgendes Gruppenbild darzustellen:



Die Anordnung auf dem Katalysator K der in Wirkung tretenden Atom-Gruppen C_6H_5-, Br-, CH_3O- und H- ist nicht willkürlich; wegen der großen Verwandtschaft von Brom zum Wasserstoff ist anzunehmen, daß sich der Wasserstoff in nächste Nähe zum Brom einstellt. Um also im Polanyi'schen Modell der quadratischen Anordnung zu bleiben, wird sich das Brom- und das Wasserstoff-Atom auf einer Seite des Quadrates anordnen und nicht auf eine Diagonale. Es ist also wahrscheinlich, daß zunächst das Wasserstoff-Atom mit dem Brom-Atom reagiert und Bromwasserstoff bildet, kommt dann ein Phenylrest in die Attraktionssphäre eines anderen Phenylrestes, so bildet sich Diphenyl, andererseits ist die Möglichkeit zur Benzolbildung gegeben mit einem Wasserstoff-Atom, welches auf zweierlei Weise entstehen kann: Einerseits kann der Methoxylrest weiter zu Formaldehyd dehydriert werden, andererseits kann sich durch einen Katalysator-Komplex, der nur Alkohol enthält,



Wasserstoff und intermediär Dimethylperoxyd bilden, welches sofort zu Formaldehyd und Methyl-Alkohol disproportioniert wird. Die letzte Annahme ist insofern wesentlich wahrscheinlicher, als zu erwarten ist, daß der mit freier Valenz überladene Methoxylrest seine Komponenten sehr festhält und bestrebt ist, seine freie Valenz abzusättigen; diese Absättigung geschähe durch Bildung von Dimethylperoxyd. Die Häufigkeit der so skizzierten Zusammenstöße ist eine Frage der Wahrscheinlichkeitsrechnung.

Fügt man unter denselben Bedingungen (Siedehitze des Alkohols) molekularen Wasserstoff hinzu, so bleiben die Ausbeuten an Diphenyl in der Größenordnung gleich, im Mittel werden 13½% Versuch 32
erhalten. (Im Gegensatz zu dem von W. Schmidt angegebenen Befund mit 60% Ausbeute an Diphenyl[16]). Es entsteht wieder reichlich Formaldehyd. Überträgt man den Versuch auf das Modell, so entspricht auch er den Erwartungen. Die auf den Alkohol wirkende dissoziierende Kraft des Katalysators ist dieselbe, die Bedingungen für die Adsorption des molekularen Wasserstoffs sind einmal wegen der erhöhten Temperatur ungünstiger, zum anderen sind die aktiven Stellen des Katalysators zum Teil von den Alkoholresten (CH_3O- und H-) besetzt, sodaß die Benzolbildung im Vergleich zu dem vorherigen Versuch tatsächlich nur wenig begünstigt sein kann.

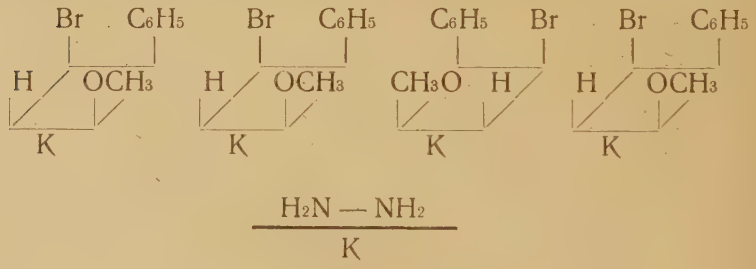
Wesentlich ändern sich die Verhältnisse, wenn man statt des molekularen Wasserstoffs Hydrazin als Wasserstoff-Quelle einführt. Arbeitet man bei Zimmertemperatur in Methyl-Alkohol, so kommt die Versuch 33
Reaktion bald zum Stillstand, der Katalysator ist offenbar vergiftet. Es werden aus Brombenzol unter

16) Diss. W. Schmidt, Erlangen (1927).

Anm. Der Grund für die verschiedenen Befunde konnte nicht festgestellt werden. Sämtliche, auch die in liebenswürdiger Weise von Herrn Dr. Schmidt wiederholten Versuche lassen eindeutig darauf schließen, daß unter diesen Bedingungen 13½% Diphenyl im Durchschnitt anfällt.

den üblichen Mengenverhältnissen nur 10% von von 50,96% Brom abgespalten, Diphenyl konnte nicht nachgewiesen werden. Bei Zimmertemperatur verläuft die Dehydrierung des Methyl-Alkohols und der Zerfall des Hydrazins äußerst langsam, naturgemäß ist auch die Abwanderungsgeschwindigkeit vom Katalysator bei niederer Temperatur gering und er belädt sich derart, mit Zerfalls-Produkten, daß Vergiftungserscheinungen auftreten und ihn für die weitere Katalyse inaktiv werden lassen.

Versuch 34 Anders bei Siedetemperatur des Methylalkohols. Wie die Versuche zeigen, verläuft die Eliminierung des Halogens quantitativ, die Diphenyl-Ausbeute steigt im Mittel auf 50% der theoretisch möglichen Menge, Formaldehydbildung kann nicht nachgewiesen werden (weder als Formaldehyd selbst, noch als Formalazin, noch als Urotropin). Eine Erklärung hierfür gibt meiner Ansicht nach zur Zeit am besten das Polanyi'sche Modell[17]). Die Verhältnisse liegen allerdings wesentlich komplizierter:

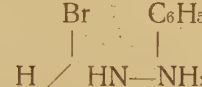


(Das Hydrazin ist nicht in das Modell selbst eingezeichnet, da über den Zerfall des Hydrazins am am Palladium zu wenig Versuche vorliegen.)

Es ist hier sowohl mit der Bildung einer „Oberflächenverbindung" von Hydrazin – Palladium als auch von Alkohol – Palladium zu rechnen, trotzdem im Reaktionsgemisch kein Formaldehyd zu finden ist. Der Alkohol muß in Reaktion treten auf Grund der bereits angeführten Versuche, das Hydrazin muß in

17) Polanyi, Z. f. Elektroch. 35, 561 (1929).

die Reaktion eingreifen, weil die Diphenyl-Ausbeute gesteigert wird. Das zahlenmäßige Verhältnis zwischen den beiden „Oberflächenverbindungen" wird geregelt durch das zahlenmäßige Verhältnis der Affinitäten des Alkohols und des Hydrazins zum Palladium. Man kann also einerseits schließen, daß wiederum das Wasserstoff-Atom der Hydroxyl-Gruppe des Alkohols mit dem Brom in Reaktion tritt und Bromwasserstoff gibt, andererseits, daß ein Wasserstoff-Atom des Hydrazins in gleicher



Weise reagiert. Es tritt aber kein Formaldehyd auf, das heißt, der weitere Zerfall des Methoxylrestes findet nicht statt, sondern es wird ersichtlich, daß Wasserstoff aus dem Hydrazin den Methoxylrest zum Alkohol regeneriert. Auf diese Weise ist wenig Wasserstoff für die Benzolbildung verfügbar, da außerdem noch das Hydrazin zum Teil in Ammoniak zerfällt. Die Wahrscheinlichkeit der Diphenylbildung ist also wesentlich größer, da der sonst zur Benzolbildung verfügbare Wasserstoff anderweitig verbraucht wird. Der Versuch bestätigt diese Annahme durchaus. Es tritt 50% Diphenyl im Durchschnitt auf, während ohne Hydrazin (bei Formaldehydbildung aus Alkohol) nur 13½% Diphenyl auftreten. Versuch 32 u. 34

Betrachtet man die Verhältnisse im Äthylalkohol, so ergibt sich prinzipiell dasselbe Bild. Praktisch ergibt sich insofern eine Schwierigkeit, als der auftretende Acetaldehyd unter Mitwirkung des Alkalis sofort verharzt im Gegensatz zum Formaldehyd, wodurch die wirksame Oberfläche des Katalysators verschmiert wird und die Reaktion vorzeitig zum Stillstand kommt. Dies zeigt deutlich eine Hydrierung von Brombenzol in 5%igem äthyl-alkoholischen Kali. Läßt man die Reaktion ohne molekularen Wasserstoff und ohne Hydrazin bei Siedetemperatur des Alkohols vor sich gehen, so gelingt es unter Versuch 35

den üblichen Mengenverhältnissen nur 6—7% von 50,96% Brom abzuspalten. Neben unverändertem Brombenzol ist in dem verharzten Rückstand nur schlecht und ungenau Diphenyl festzustellen, da die Ausbeute auch an sich nur sehr gering sein kann.

Versuch 36 Ähnlich liegt der Fall, wenn man bei dieser Reaktion molekularen Wasserstoff einwirken läßt; wohl wird etwas mehr Halogen abgespalten, beim Brombenzol 12% von 50,96% Brom.

Versuch 37 Klarer liegen die Verhältnisse, wenn man statt molekularem Wasserstoff Hydrazin verwendet. Es tritt kein Acetaldehyd auf und somit auch keine Verharzung. Das Halogen wird quantitativ abgespalten. Es bildet sich im Durchschnitt 15% Diphenyl, also bedeutend weniger, als im gleichen Fall mit Methyl-Alkohol. Die geringere Diphenyl-Ausbeute ist einerseits begründet durch das andere Substrat (Äthyl-Alkohol), andererseits durch die höhere Temperatur.

Ein Vergleich, wie er bei Methyl-Alkohol hinsichtlich der verschiedenen Versuchsbedingungen angestellt werden kann, ist außerdem hier unmöglich, da bei Zimmertemperatur der Katalysator im Laufe der Reaktion zum mindesten partiell vergiftet wird durch die Harzschmieren des Acetaldehyds.

Nach den bisherigen Befunden scheint mir die Diphenylbildung bei der katalytischen Eliminierung des Halogens aus Halogenbenzolen durch das Modellschema von Polanyi[18]) heute am besten erklärbar zu sein. Dafür spricht noch folgende Tatsache: Hydriert man Brombenzol statt in 5%igem methylalkoholischem Kali in einer Mischung von 25% Wasser und 75% Methyl-Alkohol, die ebenfalls 5% Alkali enthält, mit Hydrazin und Palladium als Ka-

Versuch 38 talysator, so fällt die Diphenyl-Ausbeute von 50% auf 40%[19]). Der analoge Versuch, statt in 5%igem

Versuch 39 äthyl-alkoholischen Kali in einer Mischung von 25%

18) Polanyi, Z. f. Elektroch. 35, 561 (1929).

19) In Übereinstimmung mit W. Schmidt, Diss. 1927 Erlangen.

Wasser und 75% Äthyl-Alkohol ausgeführt, zeigt ein Fallen der Diphenyl-Ausbeute von 15 auf 10%[20]. Eine Verminderung der Alkoholkonzentration hat naturgemäß zur Folge, daß die aktiven Stellen des Katalysators weniger mit Alkoholresten besetzt werden, daß also auch weniger Alkoxyl zu regenerieren ist und somit mehr Hydrazin-Wasserstoff frei ist für die Phenylhydrierung. Es ist also zu erwarten, daß der Versuch in Wasser ausgeführt, die Diphenyl-Ausbeute Null werden läßt. Der Versuch bestätigt diese Erwartungen. Versuch 28

Ersetzt man das Brombenzol durch Chlorbenzol oder Jodbenzol, so findet man, daß die Diphenyl-Ausbeute vom Chlor- über das Brom- zum Jod-Derivat steigt[21]. Bekannt ist die Tatsache, daß mit Nickel als Katalysator die Leichtigkeit der Halogenabspaltung aus Halogenbenzolen steigt vom Chlor- über das Brom -zum Jod-Derivat[22]. Das heißt also, im Sinne der obigen Ausführung, daß in der Zeiteinheit der Dissoziationsgrad am Katalysator vom Chlor- über das Brom- zum Jod-Benzol steigt. Die übrigen Reaktionsfolgen bleiben jedoch zeitlich annähernd gleich. Es ist also in der Zeiteinheit bei Jodbenzol relativ weniger Wasserstoff vorhanden in Bezug auf freigelegte Phenylreste als beim Brom- und Chlor-Benzol. Die Möglichkeit zur Diphenylbildung ist also — in Übereinstimmung mit den Versuchen[23]) — tatsächlich größer.

---

20) Im Gegensatz zu W. Schmidt, der das Verhältnis umgekehrt fand. W. Schmidt, Diss. 1927 Erlangen.

21) M. Busch u. W. Schmidt, B. 62, 2612 (1929).

22) C. Kelber, B. 50, 305 (1917).

Anm. Diese Reihenfolge konnte ich bei meinen Versuchen mit siedendem Methyl-Alkohol als Medium und Palladium als Katalysator durchaus bestätigen. Analoge Versuche in Äthylalkohol nach einstündigem Erhitzen auf Siedetemperatur liefern in jedem Fall eine bereits quantitative Halogenabspaltung, die wahrscheinlich durch die höhere Temperatur bedingt ist.

23) M. Busch u. W. Schmidt, B. 62, 2612 (1929).

Versuch 46—57

Die Untersuchung von substituierten Halogen-Arylen liefert unter günstigen Versuchsbedingungen (Halogen-Aryl, 5%iges methyl-alkoholisches Kali, Palladium-Katalysator, Hydrazinhydrat, Siedetemperatur)[23]) grundsätzlich gleiche Ergebnisse:

Versuch Nr.	Halogen-Aryl	Halogen-[2]) Abspaltung	Diarylausbeute	Bemerkungen
46	o-Jodtoluol	54,07% J (58,22% J)	61% 2,2' Ditolyl	
47	m-Jodtoluol		58% 3,3' Ditolyl	
48	p-Jodtoluol	57,7% J) (58,22% J)	71% 4,4' Ditolyl	
49	m-Bromtoluol		12% 3,3' Ditolyl	
50	m-Chlortoluol		kein Ditolyl	
51	o-Bromanilin	32,97% Br (46,51% Br)	5,4% 2,2' Diaminodiphenyl (?)	
52	o-Bromanilin	43,6% Br (46,51% Br)	kein Diaryl	Doppelte Katalysatormenge angewandt Red. zu Anilin
53	m-Bromanilin	44,8% Br (46,51% Br)	34% 3,3' Diaminodiphenyl	64% Anilin
54	o-Jodanilin	56,72% J) (57,96% J)	60% 2,2' Diaminodiphenyl	18% Anilin
55	m-Jodanilin	54,3% J (57,96% J)	52% 3,3' Diaminodiphenyl	45% Anilin
56	β-Bromnaphtalin	36,8% Br (38,61% Br)	12% 2,2' Dinaphtyl	88% Naphtalin
57	m-Bromchinolin	37,64% Br (38,43% Br)	18,4% 7,7 Dichinolyl[25])	63% Chinolin

23) M. Busch u. W. Schmidt, B. 62, 2612 (1929).

24) Die Zahlen in Klammern bedeuten die theoretischen Werte.

25) Das Dichinolyl (7,7') wurde auf diesem Wege

erstmalig dargestellt. Aus Benzol umkristallisiert flache Nadeln, zu Drusen vereinigt, vom Schmelzpunkt 171°. Molekulargewicht nach Rast: Gef.: 274, ber.: 256. Stickstoff: Gef.: 10,93% N, ber.: 10,94% N.

Vergleichende Zusammenstellung der Versuche mit Palladium als Katalysator und Brombenzol als Substrat:

	Reaktionsprodukte	Halogen-Abspaltung
I. Brombenzol in Methylalkohol		
a) bei Zimmertemperatur mit molekularem Wasserstoff	Benzol (keine Formaldehydbildung)	vollständig
b) bei Siedetemperatur mit molekularem Wasserstoff	13,5% Diphenyl u. Benzol (Formaldehydbldg.)	vollständig
c) bei Siedetemperatur ohne molekularen Wasserstoff u. ohne Hydrazin	16% Diphenyl u. Benzol (Formaldehydbldg.)	vollständig
d) bei Siedetemperatur mit Hydrazin	50% Diphenyl u. Benzol keine Formaldehydbldg.)	vollständig
II. Brembenzol in 75% Methylalkohol und 25% Wasser bei Siedetemperatur mit Hydrazin	40% Diphenyl u. Benzol (keine Formaldehydbildung)	vollständig
III. Brombenzol in Aethylalkohol		
a) bei Zimmertemperatur mit molekularem Wasserstoff	Benzol	vollständig
b) bei Siedetemperatur mit molekularem Wasserstoff	Diphenyl in Spuren und Benzol (Verharzung d. Acetaldehydbildung)	gef. 12,3% Br ber.: 50,96%
c) bei Siedetemperatur ohne Hydrazin und ohne molekularen Wasserstoff	Diphenyl in Spuren und Benzol (Verharzung d. Acetaldehydbildung)	gef. 6,4% Br ber.: 50,96%
d) bei Siedetemperatur mit Hydrazin	14% Diphenyl u. Benzol (keine Acetaldehydbldg.)	vollständig
IV. Brombenzol in 75% Aethylalkohol und 25% Wasser	10% Diphenyl u. Benzol (keine Acetaldehydbldg.)	vollständig
V. Brombenzol in Wasser		
a) bei Siedetemperatur mit molekularem Wasserstoff	Benzol	vollständig
b) bei Siedetemperatur mit Hydrazin	Benzol	vollständig

Praktischer Teil.

Platin als Katalysator.

Darstellung von platiniertem Calcium-Carbonat.

Um Platin in möglichst fein verteilter Form zu erhalten, versuchte ich, Platin-Chlorid auf Calcium-Carbonat nieder zu schlagen, analog der Darstellung von palladiniertem Calcium-Carbonat nach der Vorschrift von Staritz[1]). Der Versuch mißlang, Platin-Chlorid blieb unverändert in Lösung, setzte sich also nicht mit dem Calcium-Carbonat um zu Calcium-Chlorid und Platinhydroxyd. Ein Niederschlag von Platin in Form seines Hydroxyds auf Calcium-Carbonat wurde erst erhalten, als das Reaktionsgemisch (Aufschlemmung von Calcium-Carbonat in Wasser und Lösung von Platin-Chlorid) dem direkten Sonnenlicht oder dem Lichte einer Quarzlampe ausgesetzt wurde, unter deren Wirkung das Platin-Chlorid hydrolysiert wird[2]).

Eine Aufschlemmung von 100 g reinstem Calcium-Carbonat in 1½ l Wasser wurde mit einer durch wenige Tropfen verdünnter Salzsäure versetzten Lösung von 1,57 g Platin-Chlorid in 50 ccm Wasser versetzt. Das Reaktionsgemisch, durch einen mechanischen Rührer ständig aufgewirbelt, wurde auf siedendem Wasserbade dem Lichte der Quarzlampe ausgesetzt. Nach 5—6 Stunden war die anfänglich rotbraune Lösung klar, das Platin hatte sich auf dem Calzium-Carbonat in Form seines Hydroxyds niedergeschlagen. Das durch das Platin-Hydroxyd gelblich gefärbte Calcium-Carbonat wurde bis zum Verschwinden der Halogenreaktion mit destilliertem

1) Staritz, Diss. 1919 Erlangen.

2) Gmelin-Kraut, V. 3 (Platin) S. 296.

Wasser ausgewaschen und an der Luft getrocknet. Durch Hydrazin-Hydrat wird das Platin-Hydroxyd zu Platin reduziert.

Beschreibung der Versuche.

Die Versuche wurden, falls nicht anders angegeben, sämtlich unter denselben Bedingungen ausgeführt. Das Reaktionsgemisch, bestehend aus alkoholischem Kali, halogenhaltiger Substanz und Katalysator (reduziert oder nicht reduziert, je nach Angabe) und Hydrazin-Hydrat, falls dieses als Wasserstoff-Quelle diente, wurde in einem Rundkolben mit eingeschliffenem Kühler während der Reaktionsdauer auf dem Wasserbade im Sieden gehalten.

Angewandte Mengen: **Versuch 1**

100 ccm methyl-alkoholisches Kali (5%)
5 g Brombenzol
6 g Hydrazin-Hydrat
5 g Platin-Katalysator (nicht reduziert)
Reaktionsdauer 1½ Stunden, Siedetemperatur.

Das Brombenzol blieb unverändert, es wurden nur minimale Mengen Brom abgespalten, Diphenyl hatte sich nicht gebildet.

Angewandte Mengen: **Versuch 2**

100 ccm methyl-alkoholisches Kali (5%)
5 g Brombenzol
5 g Hydrazin-Hydrat
5 g Platin-Katalysator (nicht reduziert)
Reaktionsdauer 7 Stunden, Siedetemperatur.

Nahezu alles Brombenzol blieb unverändert; es wurden nur minimale Mengen Brom abgespalten, Diphenyl hatte sich nicht gebildet.

Angewandte Mengen: **Versuch 3**

400 ccm methyl-alkoholisches Kali (5%)
5 g Brombenzol
7,5 g Hydrazin-Hydrat
7,5 g Platin-Katalysator (reduziert)
Reaktionsdauer 1½ Stunden, Siedetemperatur.

Auch hier konnte praktisch keine Halogen-Abspaltung (oder nur ganz geringe) festgestellt werden.

Auch war die Wasserstoffentwicklung schlecht, das Reaktionsgemisch stieß heftig. Brombenzol blieb unverändert.

Versuch 4 Angewandte Mengen:
750 ccm äthyl-alkoholisches Kali (5%)
10 g Brombenzol
13 g Hydrazin-Hydrat
7,5 g Platin-Katalysator (nicht reduziert)
Reaktionsdauer 1½ Stunden, Siedetemperatur.
Das Brombenzol blieb zum größten Teil unverändert, Diphenyl konnte nicht festgestellt werden, die Halogenbestimmung ergab:
ber.: 50,96% Br
gef.: 0,67% Br

Versuch 5 Angewandte Mengen:
200 ccm äthyl-alkoholisches Kali (5%)
10 g Brombenzol
15 g Hydrazin-Hydrat
15 g Platin-Katalysator (nicht reduziert)
Reaktionsdauer 1½ Stunden, Siedetemperatur.
Auch hier blieb das Brombenzol zum größten Teil unverändert, Diphenyl konnte nicht festgestellt werden, die Halogenbestimmung ergab:
gef.: 0,78% Br
ber.: 50,96% Br

Versuch 6 Angewandte Mengen:
400 ccm äthyl-alkoholisches Kali (5%)
5 g Brombenzol
7,5 g Hydrazin-Hydrat
7,5 g Platin-Katalysator (reduziert)
Reaktionsdauer 1½ Stunden, Siedetemperatur.
Trotz guter Wasserstoffentwicklung wurden nur minimale Mengen Halogen abgespalten, Diphenyl hatte sich nicht gebildet.

Versuch 7 Angewandte Mengen:
200 ccm methyl-alkoholisches Kali (5%)
10 g Brombenzol
5 g Platin-Katalysator (reduziert)
Reaktionsdauer 1 Stunde, Siedetemperatur.
Während der Reaktionsdauer ließ ich Wasserstoff,

einer Bombe entnommen, durch das Reaktionsgemisch perlen. Halogen wurde nur in minimaler Menge abgespalten. Diphenyl konnte nicht nachgewiesen werden.

Versuch 8

Angewandte Mengen:
200 ccm äthyl-alkoholisches Kali (5%)
10 g Brombenzol
5 g Platin-Katalysator (reduziert)
Reaktionsdauer 1 Stunde, Siedetemperatur.

Während der Reaktionsdauer ließ ich Wasserstoff, einer Bombe entnommen, durch das Reaktionsgemisch perlen. Halogen wurde nur in minimaler Menge abgespalten. Diphenyl konnte nicht nachgewiesen werden.

Darstellung von Platinasbest.

Als Katalysator wurde bei den folgenden Versuchen Platinasbest verwandt, der nach der Vorschrift von N. D. Zelinsky und M. B. Turowa-Pollak[3]) dargestellt wurde. 20 g gereinigter Asbest wurde mit einer Lösung von 0,3 g Platin-Chlorid in 60 ccm Wasser getränkt. Zu dem mit Platin-Chloridlösung getränkten Asbest wurden 10 ccm Formalinlösung (30%) hinzugegeben, dann tropfenweise 15 ccm Kalilauge (50%), und auf dem Wasserbad bei 60° eine Stunde lang erwärmt. Der Platinasbest wurde mit schwach essigsaurem Wasser und destilliertem Wasser gewaschen und bei 120° getrocknet.

Beschreibung der Versuche.

Bei den folgenden Versuchen sind die Versuchsbedingungen dieselben wie beim platinierten Calcium-Carbonat nur, daß statt platiniertem Calcium-Carbonat Platin-Asbest genommen wird.

Versuch 9

Angewandte Mengen:
200 ccm methyl-alkoholisches Kali (5%)
5 g Brombenzol

3) N. D. Zelinsky u. M. B. Turowa-Pollak, B. 58, 1300 (1925).

5 g Hydrazin-Hydrat
5 g Platin-Asbest
Reaktionsdauer 1 Stunde, Siedetemperatur.

Versuch 10 Angewandte Mengen:
200 ccm äthyl-alkoholisches Kali (5%)
5 g Brombenzol
5 g Hydrazin-Hydrat
5 g Platin-Asbest
Reaktionsdauer 1 Stunde, Siedetemperatur.

Bei beiden Versuchen konnte keine merkliche Halogen-Abspaltung festgestellt werden. Infolgedessen auch keine Diphenylbildung.

Osmium als Katalysator.

Darstellung von Osmium-Asbest.

Osmium-Asbest wurde nach der Vorschrift von N. D. Zelinsky dargestellt[4]). 1,5 g gereinigter Asbest wurde mit einer wässerigen Lösung von 0,3 g Kaliumosmeat getränkt und mit 35%iger Formalinlösung (2 g Formalin auf 1 g Osmiumsäure) versetzt, dann tropfenweise 50%ige Kalilauge (2 g Kalilauge auf 1 g Formalin) hinzugesetzt und ½ Stunde auf dem Wasserbade bei 60° erwärmt. Dann wurde der Osmium-Asbest mit schwach essigsaurem Wasser und mit destilliertem Wasser gewaschen und bei 120° im Trockenschrank getrocknet. Die Reduktion wurde im Wasserstoffstrom bei 150° zu Ende geführt.

Beschreibung der Versuche.

Versuch 11 Angewandte Mengen:
200 ccm methyl-alkoholisches Kali (5%)
5 g Brombenzol
5 g Hydrazin-Hydrat
0,5 g Osmium-Asbest
Reaktionsdauer 1 Stunde, Siedetemperatur.

Das Brombenzol blieb unverändert, Halogen wurde nicht abgespalten.

4) N. D. Zelinsky, B. 62, 2865 (1929).

Angewandte Mengen: Versuch 12
200 ccm methyl-alkoholisches Kali (5%)
5 g Brombenzol
0,5 g Osmium-Asbest
Reaktionsdauer 1 Stunde, Siedetemperatur.

Während der Reaktionsdauer ließ ich Wasserstoff, einer Bombe entnommen, durch das Reaktionsgemisch perlen. Auch hier blieb das Brombenzol unverändert, Halogen wurde nicht abgespalten.

Hydrazinzersetzung durch Osmium-Asbest.

Angewandte Mengen: Versuch 13
200 ccm methyl-alkoholisches Kali (5%)
0,25 g Osmium-Asbest
2,1 g Hydrazin-Hydrat
Siedetemperatur.

Es wurde die entstehende Ammoniakmenge nach Kjeldahl bestimmt. Es entstanden 0,80 g Ammoniak, das sind 84% der theoretischen Ausbeute falls man dem Zersetzungsprozeß die Gleichung:

$$3(N_2H_4 \cdot H_2O) = 4(NH_3) + N_2$$

zu Grunde legt.

Nickel als Katalysator.

Darstellung des Nickel-Katalysators.

Als Katalysator wurde Nickel in der von C. Kelber[5]) beschriebenen Form angewandt. Basisches Nickel-Carbonat wurde im elektrischen Bomben-Ofen bei 310—320° im Wasserstoffstrom, der durch Permanganat-Lösung und konzentrierte Schwefelsäure gereinigt und getrocknet war, reduziert.

Beschreibung der Versuche.

Die Versuche wurden, falls nicht anders angegeben, sämtlich unter den gleichen Bedingungen ausgeführt. Das Reaktionsgemisch, bestehend aus alkoholischem Kali, halogenhaltiger Substanz, Katalysator und Hydrazin-Hydrat, falls dieses als Wasserstoff-Quelle diente, wurde in einem Rundkolben

5) C. Kelber, B. 50, 305 (1917).

mit eingeschliffenem Kühler während der Reaktionsdauer auf dem Wasserbad im Sieden gehalten.

Versuch 14 Angewandte Mengen:
(Halogenabspaltung nach C. Kelber)[5]).
125 ccm äthyl-alkoholisches Kali (5%)
3 g Brombenzol
3 g Nickel-Katalysator
Reaktionsdauer 1½ Stunden, Zimmertemperatur.

Das Reaktionsgemisch wurde in eine Schüttelbirne gebracht und mit Wasserstoff geschüttelt. Es konnte jedoch nicht die geringste Wasserstoffaufnahme festgestellt werden. Das Reaktionsgemisch wurde alsdann mit 3 g Hydrazin-Hydrat versetzt. Es setzte sofort eine heftige Gasentwicklung ein. Nach 12stündigem Stehen bei Zimmertemperatur war kein Brombenzol mehr nachzuweisen. das Halogen war also quantitativ abgespalten worden, die Reaktion war jedoch nur in Richtung Benzol verlaufen. Diphenyl konnte nicht festgestellt werden.

Versuch 15 Angewandte Mengen:
50 ccm äthyl-alkoholisches Kali (5%)
0,3127 g Brombenzol
2 g Hydrazin-Hydrat
1 g Nickel-Katalysator
Reaktionsdauer ½ Stunde, Siedetemperatur.
Die Halogenbestimmung ergab:
gef.: 51,07% Br
ber.: 50,96% Br

Versuch 16a Angewandte Mengen:
400 ccm methyl-alkoholisches Kali (5%)
5 g Brombenzol
7 g Hydrazin-Hydrat
7 g Nickel-Katalysator
Reaktionsdauer 1 Stunde, Siedetemperatur.

Der Versuch ergab, daß Brombenzol enthalogenisiert worden war, jedoch nicht vollständig. Diphenyl konnte nicht nachgewiesen werden.

5) C. Kelber, B. 50, 305 (1917).

Angewandte Mengen: Versuch 16b
400 ccm methyl-alkoholisches Kali (5%)
5 g Brombenzol
7 g Hydrazin-Hydrat
2 g Nickel-Katalysator (es wurden nur 2 g genommen, weil die Reaktion (Wasserstoffentwicklung) schon mit dieser Menge heftig einsetzte und bis zum Schluß gleichmäßig fortdauerte)
Reaktionsdauer 1 Stunde, Siedetemperatur.
Die Halogenbestimmung ergab:
gef.: 30,7% Br
ber.: 50,96% Br

Angewandte Mengen: Versuch 17a
400 ccm äthyl-alkoholisches Kali (5%)
5 g Brombenzol
7 g Hydrazin-Hydrat
2 g Nickel-Katalysator
Reaktionsdauer 1 Stunde, Siedetemperatur.
Nach dem abdestillieren des Alkohols (mit Destillier-Aufsatz) konnte im Rückstand weder Brombenzol noch Diphenyl nachgewiesen werden. Das Halogen war also quantitativ abgespalten worden.

Angewandte Mengen: Versuch 17b
200 ccm äthyl-alkoholisches Kali (5%)
5,05 g Brombenzol
5 g Hydrazin-Hydrat
5 g Nickel-Katalysator
Reaktionsdauer 3/4 Stunden, Siedetemperatur.
Es konnte kein Diphenyl isoliert werden, wohl aber trat Diphenyl-Geruch auf. Die Halogenbestimmung ergab:
gef.: 50,4% Br
ber.: 50,96% Br

Angewandte Mengen: Versuch 18
(Halogenabspaltung nach C. Kelber)[6]).
50 ccm äthyl-alkoholisches Kali (5%)
0,2518 g Chlorbenzol
3 g Nickel-Katalysator
Zimmertemperatur.

6) C. Kelber, B. 50, 305 (1917).

Das Gemisch wurde 2 Stunden lang mit Wasserstoff geschüttelt. Es konnte nicht die geringste Wasserstoff-Aufnahme festgestellt werden. Halogen wurde nicht abgespalten.

Versuch 19 Angewandte Mengen:

50 ccm äthyl-alkoholisches Kali (5%)
0,2651 g Chlorbenzol
2 g Hydrazin-Hydrat
2 g Nickel-Katalysator
Reaktionsdauer 1 Stunde, Siedetemperatur.

Nach dem abdestillieren des Alkohols (Destillier-Aufsatz) wurde im Rückstand Chlorbenzol nachgewiesen, jedoch kein Diphenyl. Die Halogenbestimmung ergab:

gef.: 18,52% Cl
ber.: 31,55% Cl

Versuch 20 Angewandte Mengen:

50 ccm äthyl-alkoholisches Kali (5%)
0,3136 g Chlorbenzol
2 g Hydrazin-Hydrat
4 g Nickel-Katalysator
Reaktionsdauer 1 Stunde, Siedetemperatur.

Trotz doppelter Katalysatormenge konnte kein Diphenyl festgestellt werden. Die Halogenbestimmung ergab:

gef.: 16,7% Cl
ber.: 31,55% Cl

Versuch 21 Angewandte Mengen:

400 ccm äthyl-alkoholisches Kali (5%)
5 g Jodbenzol
5 g Hydrazin-Hydrat
5 g Nickel-Katalysator
Reaktionsdauer ½ Stunde, Siedetemperatur.

Nach dem abdestillieren des Alkohols (mit Destillier-Aufsatz) konnte kein Jodbenzol mehr nachgewiesen werden, jedoch auch kein Diphenyl. Die Halogenbestimmung ergab:

gef.: 62,55% J
ber.: 62,22% J

Angewandte Mengen: Versuch 22a

200 ccm äthyl-alkoholisches Kali (5%)
5 g o-Chlornitrobenzol
5 g Hydrazin-Hydrat
2 g Nickel-Katalysator
Reaktionsdauer 1 Stunde, Siedetemperatur.

Es wurde vom Katalysator abfiltriert, der Alkohol abdestilliert (mit Destillier-Aufsatz) und das Reaktionsgemisch mit 1½ l Wasser versetzt. Nach 12 stündigem Stehen bei Zimmertemperatur schied sich ein gelblicher Körper ab, aus Alkohol umkristallisiert orange Nadeln vom Schmelzpunkt 136°: 2,2' Dichlorazobenzol. Ausbeute 0,2 g. Das Filtrat gab mit Chlorkalk die Anilinreaktion.

Der Versuch wird mit mehr Katalysator wiederholt.

Angewandte Mengen: Versuch 22b

200 ccm äthyl-alkoholisches Kali (5%)
5 g o-Chlornitrobenzol
5 g Hydrazin-Hydrat
5 g Nickel-Katalysator
Reaktionsdauer 1 Stunde, Siedetemperatur.

Es wurden wieder 0,2 g 2,2' Dichlorazobenzol gefaßt. Die Halogenbestimmung ergab:

gef.: 3,67% Cl
ber.: 22,5% Cl

Angewandte Mengen: Versuch 23

100 ccm methyl-alkoholisches Kali (5%)
2 g o-Bromnitrobenzol
5 g Hydrazin-Hydrat
3 g Nickel-Katalysator
Reaktionsdauer 1 Stunde, Siedetemperatur.

Das Reaktionsgemisch gab mit Chlorkalk die Anilinreaktion, Diaryl konnte nicht festgestellt werden. Die Halogenbestimmung ergab:

gef.: 34,5% Br
ber.: 39,55% Br

Angewandte Mengen: Versuch 24

100 ccm äthyl-alkoholisches Kali (5%)
2 g o-Bromnitrobenzol

5 g Hydrazin-Hydrat
3 g Nickel-Katalysator
Reaktionsdauer 1 Stunde, Siedetemperatur.

Das Reaktionsgemisch gab mit Chlorkalk die Anilinreaktion, Diaryl konnte nicht nachgewiesen werden. Die Halogenbestimmung ergab:

gef.: 33,5% Br
ber.: 39,55% Br

Es wurde nur 0,1 g eines halogenhaltigen gelbroten Körpers gefaßt (2,2' Dibromazobenzol?)

Versuch 25 Angewandte Mengen:
200 ccm äthyl-alkoholisches Kali (5%)
5 g m-Bromnitrobenzol
5 g Hydrazin-Hydrat
5 g Nickel-Katalysator
Reaktionsdauer 1 Stunde, Siedetemperatur.

Nach dem Abdestillieren des Alkohols wurde mit Wasserdampf abgeblasen. Im Destillat konnten noch 1,8 gr Anilin gefaßt werden. Diarylbildung konnte nicht festgestellt werden. Die Halogenbestimmung ergab: gef. 36,82% Br
ber.: 39,55% Br

Versuch 26a Angewandte Mengen:
200 ccm äthyl-alkoholisches Kali (5%)
5 g p-Bromnitrobenzol
5 g Hydrazin-Hydrat
5 g Nickel-Katalysator
Reaktionsdauer 1 Stunde, Siedetemperatur.

Das Reaktionsgemisch gab mit Chlorkalk die Anilinreaktion. Benzidin konnte nicht nachgewiesen werden. Die Halogenbestimmung ergab:

gef.: 26,94% Br
ber.: 39,55% Br

Der Versuch wurde mit anderen Mengenverhältnissen wiederholt.

Versuch 26b Angewandte Mengen:
50 ccm äthyl-alkoholisches Kali (5%)
0,2485 g p-Bromnitrobenzol
5 g Hydrazin-Hydrat
2 g Nickel-Katalysator

Reaktionsdauer 1 Stunde, Siedetemperatur.
Das Halogen wurde quantitativ abgespalten:

gef.: 39,62% Br
ber.: 39,55% Br

Der Versuch wurde wiederholt mit einem 1/4 Jahr alten Nickel-Katalysator.

Versuch 27

Angewandte Mengen:
50 ccm äthyl-alkoholisches Kali (5%)
0,2742 g p-Bromnitrobenzol
3 g Hydrazin-Hydrat
2 g Nickel-Katalysator (1/4 Jahr alt)
Reaktionsdauer 1 Stunde, Siedetemperatur.
Das Halogen wird nicht mehr quantitativ abgespalten:

gef.: 24,2% Br
ber.: 39,55% Br

Palladium als Katalysator.

Darstellung von palladiniertem Calcium-Carbonat.

Als Katalysator wurde bei den folgenden Versuchen 1%iges palladiniertes Calcium-Carbonat verwandt, das nach der Vorschrift von Staritz[7]) dargestellt worden war. Zu einer Aufschlemmung von 100 g reinstem Calcium-Carbonat wurde unter Umschütteln die mit einigen Tropfen verdünnter Salzsäure versetzte Lösung von 1,66 g Palladiumchlorür in 50 ccm Wasser zutropfen gelassen. Dann wurde das Gemisch unter häufigem Umschütteln auf dem Wasserbade erwärmt, bis die überstehende Flüssigkeit farblos erscheint und das Palladiumchlorür somit quantitativ als Palladiumhydroxyd niedergeschlagen ist ($PdCl_2 + CaCO_3 + H_2O \rightarrow Pd(OH)_2 + CO_2 + CaCl_2$). Das durch das niedergeschlagene Palladiumhydroxyd braun gefärbte Calcium-Carbonat wird bis zum Verschwinden der Halogenreaktion mit Wasser ausgewaschen und an der Luft getrocknet.

Beschreibung der Versuche.

Die Versuche wurden, falls nicht anders angegeben, unter den folgenden Bedingungen ausgeführt:

7) Staritz, Diss. 1919 Erlangen.

Das Reaktionsgemisch, bestehend aus 5%igem alkoholischen Kali, halogenhaltiger Substanz, Katalysator und Hydrazin-Hydrat, falls dieses als Wasserstoffquelle diente, wurde in einem Rundkolben mit eingeschliffenem Kühler während der Reaktionsdauer auf dem Wasserbad im Sieden gehalten.

Versuch 28 Angewandte Mengen:
200 ccm Wasser + 10 g Kaliumhydroxyd
5 g Brombenzol
5 g Hydrazin-Hydrat
5 g Palladium-Katalysator
Reaktionsdauer 1 Stunde, Siedetemperatur.
Das Halogen wurde quantitativ abgespalten. Diphenyl war nicht nachzuweisen. Es bildete sich nur Benzol.

Versuch 29 Angewandte Mengen:
(Versuchsordnung nach M. Busch und Stöve.)
200 ccm methyl-alkoholisches Kali (5%)
5 g Brombenzol
5 g Palladium-Katalysator
molekularer Wasserstoff
Zimmertemperatur.
Das Halogen wurde quantitativ abgespalten. Es bildete sich Benzol. Diphenyl konnte nicht nachgewiesen werden.

Versuch 30 Angewandte Mengen:
(Versuchsanordnung nach M. Busch und Stöve.)
200 ccm äthyl-alkoholisches Kali (5%)
5 g Brombenzol
5 g Palladium-Katalysator
molekularer Wasserstoff
Zimmertemperatur.
Das Halogen wurde quantitativ abgespalten. Es bildete sich Benzol. Diphenyl konnte nicht nachgewiesen werden.

Versuch 31 Angewandte Mengen:
200 ccm methyl-alkoholisches Kali (5%)
5,1910 g Brombenzol
5 g Palladium-Katalysator
Reaktionsdauer 1 Stunde, Siedetemperatur.

Der Alkohol ist die Wasserstoffquelle, er selbst wird zum Formaldehyd reduziert. Es bildete sich Benzol und im Durchschnitt 0,4 g Diphenyl, das sind 16% (wiederholte Versuche). Das Halogen wurde quantitativ abgespalten.

gef.: 50,5% Br
ber.: 50,96% Br

Angewandte Mengen: Versuch 32
(Versuchsanordnung nach M. Busch und W. Schmidt.)
(Wiederholungsversuch)[8]).
200 ccm methyl-alkoholisches Kali (5%)
5 g Brombenzol
5 g Palladium-Katalysator
molekularer Wasserstoff
Reaktionsdauer 1 Stunde, Siedetemperatur.

Das Halogen wurde quantitativ abgespalten. Die Diphenyl-Ausbeute betrug im Durchschnitt 0,35 g, das sind 13½% (wiederholte Versuche). Es tritt Formaldehyd auf.

Angewandte Mengen: Versuch 33
120 ccm methyl-alkoholisches Kali (5%)
3 g Brombenzol
3 g Hydrazin-Hydrat
3 g Palladium-Katalysator
Reaktionsdauer 2 Stunden, Zimmertemperatur.

Das Reaktionsgemisch wurde in einer Schüttelbirne geschüttelt. Die Hydrazinzersetzung kommt schon nach einiger Zeit zum Stillstand. Der Katalysator ist offenbar vergiftet. Die Halogenbestimmung ergab:

gef.: 9,8% Br
ber.: 50,96% Br

Diphenyl konnte nicht nachgewiesen werden.

Angewandte Mengen: Versuch 34
200 ccm methyl-alkoholisches Kali (5%)
4,9587 g Brombenzol
5 g Hydrazin-Hydrat

8) Siehe Diss. W. Schmidt, S. 46, Erlangen 1927.

5 g Palladium-Katalysator
Reaktionsdauer 1 Stunde, Siedetemperatur.

Die Diphenyl-Ausbeute (wiederholte Versuche) ergab im Mittel 1,2 bis 1,3 g ,das sind 50%.

Versuch 35 Angewandte Mengen:
200 ccm äthyl-alkoholisches Kali (5%)
5,4 g Brombenzol
5 g Palladium-Katalysator
Reaktionsdauer 1 Stunde, Siedetemperatur.

Der Alkohol ist die Wasserstoff-Quelle und wird selbst zum Acetaldehyd reduziert. Durch die auftretenden Harzschmieren verklebt der Katalysator bald und wird für die weitere Katalyse unwirksam. Diphenyl konnte nur in Spuren festgestellt werden. Die Halogenbestimmung ergab:

gef.: 6,4% Br
ber.: 50,96% Br

Versuch 36 Angewandte Mengen:
(Versuchsanordnung nach M. Busch und W. Schmidt.)
(Wiederholungsversuch zur Halogenbestimmung.)
200 ccm äthyl-alkoholisches Kali (5%)
5,191 g Brombenzol
5 g Palladium-Katalysator
molekularer Wasserstoff
Reaktiondauer 1 Stunde, Siedetemperatur.

Diphenyl konnte nur in Spuren nachgewiesen werden. Die Halogenabspaltung ist nicht quantitativ, da der Katalysator durch auftretende Harzschmieren des Acetaldehyds sehr bald verklebt und inaktiv wird. Die Halogenbestimmung ergab:

gef.: 12,3% Br
ber.: 50,96% Br

Versuch 37 Angewandte Mengen:
(Versuchsanordnung M. Busch u. W. Schmidt.)
(Wiederholungsversuch zur Halogenbestimmung.)
200 ccm äthyl-alkoholisches Kali (5%)
5,2563 g Brombenzol
5 g Hydrazin-Hydrat
5 g Palladium-Katalysator

Reaktionsdauer 1 Stunde. Siedetemperatur.

Die Ausbeute an Diphenyl (wiederholte Versuche) betrug im Durchschnitt 0,32 g, das sind 15%.

Angewandte Mengen: Versuch 38

150 ccm Methyl-Alkohol
10 g Kaliumhydroxyd
50 ccm Wasser
5 g Hydrazin-Hydrat
5 g Palladium-Katalysator

Reaktionsdauer 1 Stunde, Siedetemperatur.

Das Halogen wurde quantitativ abgespalten. Die Ausbeute an Diphenyl (wiederholte Versuche) ergab im Durchschnitt 1,0 g, das sind 40%.

Angewandte Mengen: Versuch 39

150 ccm Äthyl-Alkohol
10 g Kaliumhydroxyd
50 ccm Wasser
5 g Brombenzol
5 g Hydrazin-Hydrat
5 g Palladium-Katalysator

Reaktionsdauer 1 Stunde, Siedetemperatur.

Das Halogen wurde quantitativ abgespalten. Die Diphenyl-Ausbeute (wiederholte Versuche) ergab im Mittel 0,25 g, das sind 10%.

Versuche 40, 41 und 42 siehe Seite 41. Versuch 40/42

Angewandte Mengen: Versuch 43a

(Versuchsanordnung M. Busch u. W. Schmidt.)
(Wiederholungsversuch zur Halogenbestimmung.)

200 ccm methyl-alkoholisches Kali (5%)
5,418 g Chlorbenzol
5 g Hydrazin-Hydrat
5 g Palladium-Katalysator

Reaktionsdauer 1 Stunde, Siedetemperatur.

Die Halogenbestimmung ergab:

gef.: 5,61% Cl
ber.: 31,55% Cl

Angewandte Mengen: Versuch 43b

(Versuchsanordnung M. Busch u. W. Schmidt.)
(Wiederholungsversuch zur Halogenbestimmung.)

200 ccm methyl-alkoholisches Kali (5%)
5,1445 g Chlorbenzol
5 g Hydrazin-Hydrat
5 g Palladium-Katalysator
Reaktionsdauer 2 Stunden, Siedetemperatur.

Die Halogenbestimmung ergab:
gef.: 9,08% Cl
ber.: 31,55% Cl

Versuch 44 Angewandte Mengen:
(Versuchsanordnung M. Busch u. W. Schmidt.)
(Wiederholungsversuch zur Halogenbestimmung.)
200 ccm methyl-alkoholisches Kali (5%)
5 g Jodbenzol
5 g Hydrazin-Hydrat
5 g Palladium-Katalysator
Reaktionsdauer 1 Stunde, Siedetemperatur.

Die Ausbeute an Diphenyl betrug 1,5 g, das sind 83%. Das Halogen war quantitativ abgespalten worden.

Versuch 45 Angewandte Mengen:
200 ccm äthyl-alkoholisches Kali (5%)
4,991 g Chlorbenzol
5 g Hydrazin-Hydrat
5 g Palladium-Katalysator
Reaktionsdauer 1 Stunde, Siedetemperatur.

Die Halogenbestimmung ergab:
gef.: 31,26% Cl
ber.: 31,55% Cl

Versuch 46 Angewandte Mengen:
200 ccm methyl-alkoholisches Kali (5%)
5,1875 g o-Jodtoluol
5 g Hydrazin-Hydrat
5 g Palladium-Katalysator
Reaktionsdauer 1 Stunde, Siedetemperatur.

Nach dem Abfiltrieren von Katalysator wurde mit Wasserdampf abgeblasen. Im Rückstand verblieb nichts. Aus dem Destillat wurden durch Ausäthern 1,32 g Öl gewonnen. Die Siedepunktsbestimmung von diesem Öl ergab, daß der Siedepunkt sofort über 111° (Toluol) hinaufstieg bis 250° (Sp. von 2,2'

Ditolyl 258°) Kristallin war die Substanz nicht zu erhalten. (Falls die 1,32 g Öl Ditolyl sind, was mit Bestimmtheit anzunehmen ist, da das Halogen quantitativ abgespalten wurde, und das Öl auf Grund des Siedepunkts kein Toluol sein kann, entspricht es einer Ausbeute von 61% Ditolyl.) Die Halogenbestimmung ergab:

gef.: 54,07% J
ber.: 58,22% J

Versuch 47

Angewandte Mengen:
200 ccm methyl-alkoholisches Kali (5%)
10 g m-Jodtoluol
10 g Hydrazin-Hydrat
10 g Palladium-Katalysator
Reaktionsdauer 1 Stunde, Siedetemperatur.

Nach dem Abfiltrieren vom Katalysator und Abdestillieren des Alkohols (mit Destillier-Aufsatz) wurde die zehnfache Menge Wasser hinzugefügt. Es schieden sich 2,4 g Öl ab (Sp. 245 bis 290°), welches offenbar Ditolyl (Sp. 286°) war. Durch seine Nitroverbindung[9]) wurde es einwandfrei identifiziert. Es entstand 4,4' Dinitro 3,3' Dimethyl-Diphenyl (Sm. 118°). Es hatten sich also 58% 3,3' Ditolyl gebildet.

Versuch 48

Angewandte Mengen:
200 ccm methyl-alkoholisches Kali (5%)
5,1025 g p-Jodtoluol
5 g Hydrazin-Hydrat
5 g Palladium-Katalysator
Reaktionsdauer 1 Stunde, Siedetemperatur.

Nach dem Abfiltrieren vom Katalysator wurde mit Wasserdampf abgeblasen, im Rückstand verblieb nichts. Im Destillat schieden sich 1,5 g eines festen Körpers ab, welcher abfiltriert wurde. Schmelzpunkt 121°. Es handelte sich also um 4,4' Ditolyl (Sm. 121°) 1,5 g entspricht einer Ausbeute von 71%. Die Halogenbestimmung ergab:

gef.: 57,7% J
ber.: 58,22% J

9) A. 352, 119.

Versuch 49 Angewandte Mengen:
200 ccm methyl-alkoholisches Kali (5%)
10 g m-Bromtoluol
10 g Hydrazin-Hydrat
10 g Palladium-Katalysator
Reaktionsdauer 1 Stunde, Siedetemperatur.
Es konnten 0,5 g 3,3' Ditolyl, das sind 12% isoliert werden (identifiziert wie in Versuch 47).

Versuch 50 Angewandte Mengen:
200 ccm methyl-alkoholisches Kali (5%)
10 g m-Chlortoluol
10 g Hydrazin-Hydrat
10 g Palladium-Katalysator
Reaktionsdauer 1 Stunde, Siedetemperatur.
Es konnte kein Ditolyl festgestellt werden.

Versuch 51 Angewandte Mengen:
200 ccm methyl-alkoholisches Kali (5%)
5,042 g o-Bromanilin
5 g Hydrazin-Hydrat
5 g Palladium-Katalysator
Reaktionsdauer 1 Stunde, Siedetemperatur.
Nach dem Abfiltrieren vom Katalysator wurde mit Wasserdampf abgeblasen. Aus dem Destillat wurden 2 g Öl isoliert. Siedepunkt 120—180°, also ein Gemisch von Anilin und Bromanilin (es zeigte die Halogenreaktion) im Rückstand fanden sich 0,2 g Öl (2,2' Diaminodiphenyl (?) das wären 5,4%). Die Halogenbestimmung ergab:
gef.: 32,97% Br
ber.: 46,51% Br

Versuch 52 Angewandte Mengen:
200 ccm methyl-alkoholisches Kali (5%)
3,284 g o-Bromanilin
5 g Hydrazin-Hydrat
10 g Palladium-Katalysator
Reaktionsdauer 1 Stunde, Siedetemperatur.
Nach dem Abfiltrieren vom Katalysator wurde mit Wasserdampf abgeblasen. Im Destillat wurde Anilin

festgestellt, im Rückstand verblieb nichts. Die Halogenbestimmung ergab:

gef.: 43,6% Br
ber.: 46,51% Br

Angewandte Mengen: Versuch 53

200 ccm methyl-alkoholisches Kali (5%)
6,37 g m-Bromanilin
5 g Hydrazin-Hydrat
5 g Palladium-Katalysator
Reaktionsdauer 1 Stunde, Siedetemperatur.

Nach dem Abfiltrieren vom Katalysator wurde mit Wasserdampf abgeblasen. Im Destillat wurden 2,2 g Öl isoliert vom Siedepunkt 180°, also Anilin. Im Rückstand verblieben 0,8 g eines festen Körpers vom Schmelzpunkt 94° (aus Alkohol umkristallisiert), also 3,3' Diaminodiphenyl. Die Ausbeute war also 64% Anilin und 34% 3,3' Diaminodiphenyl. Die Halogenbestimmung ergab:

gef.: 44,8% Br
ber.: 46,51% Br

Angewandte Mengen: Versuch 54

200 ccm methyl-alkoholisches Kali (5%)
4,162 g o-Jodanilin
5 g Hydrazin-Hydrat
5 g Palladium-Katalysator
Reaktionsdauer 1 Stunde, Siedetemperatur.

Nach dem Abfiltrieren vom Katalysator wurde mit Wasserdampf abgeblasen. Im Destillat wurden 0,33 g Anilin isoliert, das sind 18%. Im Rückstand 1,05 g festen Körpers vom Schmelzpunkt 81°, also 60% 2,2' Diaminodiphenyl. Die Halogenbestimmung ergab:

gef.: 56,72% J
ber.: 57,96% J

Angewandte Mengen: Versuch 55

200 ccm methyl-alkoholisches Kali (5%)
5,142 g m-Jodanilin
5 g Hydrazin-Hydrat
5 g Palladium-Katalysator
Reaktionsdauer 1 Stunde, Siedetemperatur.

Nach dem Abfiltrieren vom Katalysator wurde mit Wasserstoff abgeblasen. Im Destillat wurden 1 g Anilin isoliert, das sind 45%. Im Rückstand schieden sich 1,1 g eines festen Körpers ab. Schmelzpunkt 93°, also 3,3' Diaminodiphenyl, das sind 52%. Die Halogenbestimmung ergab:

gef.: 54,3% J
ber.: 57,96% J

Versuch 56 Angewandte Mengen:

200 ccm methyl-alkoholisches Kali (5%)
4,039 g β-Bromnaphtalin
5 g Hydrazin-Hydrat
5 g Palladium-Katalysator
Reaktionsdauer 1 Stunde, Siedetemperatur.

Nach dem Abfiltrieren vom Katalysator wurde mit Wasserdampf abgeblasen. Im Destillat wurden 2,2 g Naphtalin isoliert, das sind 88%. Im Rückstand schieden sich 0,3 g eines festen Körpers ab, der als Dinaphtyl (Sm. 187°) identifiziert wurde, das sind 12%. Die Halogenbestimmung ergab:

gef.: 36,8% Br
ber.: 38,61% Br

Versuch 57 Angewandte Mengen:

200 ccm methyl-alkoholisches Kali (5%)
4,862 g m-Bromchinolin
5 g Hydrazin-Hydrat
5 g Palladium-Katalysator
Reaktionsdauer 1 Stunde, Siedetemperatur.

Nach dem Abfiltrieren vom Katalysator wurde mit Wasserdampf abgeblasen. Im Destillat wurden 1,9 g Chinolin (Sp. 283°) isoliert, das sind 63%. Im Rückstand schieden sich 0,55 g eines festen Körpers ab, bei welchem es sich nur um 7,7' Dichinolyl handeln kann (in der Literatur bis jetzt nicht bekannt). Aus Benzol kristallisierte er in flachen Nadeln, zu Drusen vereinigt, aus, sein Schmelzpunkt ergab sich zu 171°. Eine Molekularbestimmung nach Rast ergab:

gef.: 274
ber.: 256

Eine Mikro-Stickstoffbestimmung: Einwaage 5,705mg, Barometerstand 721 mm, Temperatur 16°, Volumen 0,568 — 2% = 0,5568 ccm

gef.: 10,93% N
ber.: 10,94% N

Es waren also 18,4% 7,7' Dichinolyl entstanden.

Eine Halogenbestimmung des Reaktionsgemisches mit m-Bromchinolin ergab:

gef.: 37,64% Br
ber.: 38,43% Br

Versuch 58

Angewandte Mengen:
200 ccm methyl-alkoholisches Kali (5%)
5,364 g Bromkampher
5 g Hydrazin-Hydrat
5 g Palladium-Katalysator
Reaktionsdauer 1 Stunde, Siedetemperatur.
(Die Reaktion scheint jedoch schon nach wenigen Sekunden beendet zu sein.)
Die Halogenbestimmung ergab:

gef.: 34,57% Br
ber.: 34,6% Br

Es wurden 3,5 g Kampher isoliert, es hatte sich also quantitativ Kampher gebildet.

Darstellung von Palladiumasbest.

Als Katalysator wurde bei den folgenden Versuchen Palladiumasbest verwendet, der nach der Vorschrift von N. D. Zelinsky und M. B. Turowa-Pollak[10]) dargestellt wurde. 20 g gereinigter Asbest wurden mit einer Lösung von 0,5 g Palladiumchlorür in 60 ccm Wasser getränkt, zu dem mit Palladiumchlorür-Lösung getränkten Asbest wurden 10 ccm Formalin-Lösung (30%) hinzugegeben und dann tropfenweise 15 ccm Kalilauge (50%) und dann auf dem Wasserbade bei 60° erwärmt. Der Palladiumasbest wurde mit schwach essigsaurem Wasser und destilliertem Wasser ausgewaschen und bei 120° getrocknet.

10) N. D. Zelinsky u. M. B. Turowa-Pollak, B. 58, 1300 (1925).

Beschreibung der Versuche.

Bei den folgenden Versuchen sind die Versuchsbedingungen dieselben, wie beim palladinierten Calcium-Carbonat, nur, daß an Stelle von palladiniertem Calcium-Carbonat Palladiumasbest verwandt wurde.

Versuch 40 Angewandte Mengen:
400 ccm methyl-alkoholisches Kali (5%)
5 g Brombenzol
7 g Hydrazin-Hydrat
7 g Palladium-Asbest
Reaktionsdauer 1 Stunde, Siedetemperatur.
Die Ausbeute an Diphenyl betrug 1,2 g, das sind 49%.

Versuch 41 Angewandte Mengen:
400 ccm äthyl-alkoholisches Kali (5%)
5 g Brombenzol
7 g Hydrazin-Hydrat
7 g Palladium-Asbest
Reaktionsdauer 1 Stunde, Siedetemperatur.
Die Ausbeute an Diphenyl betrug 0,15 g Diphenyl, das sind 6,12%.

Versuch 42 Angewandte Mengen:
400 ccm methyl-alkoholisches Kali (5%)
5 g Brombenzol
7 g Palladium-Asbest
molekularer Wasserstoff
Reaktionsdauer 1 Stunde, Siedetemperatur.
Während der Reaktionsdauer ließ ich Wasserstoff, einer Bombe entnommen, durch das Reaktionsgemisch perlen. Die Ausbeute an Diphenyl betrug 0,5 g, das sind 20%.

Es sei mir an dieser Stelle gestattet, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Geheimrat Professor Dr. M. Busch für die Anregung zu dieser Arbeit sowie die liebenswürdige Unterstützung meinen aufrichtigen und herzlichsten Dank auszusprechen.

Lebenslauf.

Am 22. November 1904 wurde ich, Caesar Darboven in Harburg a. Elbe als Sohn des Kaufmanns Wilhelm Darboven und seiner Ehefrau Käthe, geb. Thomsen, geboren. Ich besitze die preußische Staatsangehörigkeit und bin evangelischer Konfession. Nach Ablegung der Reifeprüfung an dem Realgymnasium in Harburg a. Elbe Ostern 1923 widmete ich mich in Erlangen und München dem Studium der Chemie. Nach Ablegung des Doktorandums war ich mit der vorliegenden Arbeit beschäftigt. Ich habe mein Studium nicht unterbrochen.